

**Accession Nbr :**

1968-42448Q [00]

**Title :**

Trioxane separation from mixtures with water and

**Derwent Classes :**

A00

**Patent Assignee :**

(BADI ) BADISCHE ANILIN & SODA FAB AG

**Nbr of Patents :**

2

**Nbr of Countries :**

2

**Patent Number :**

BE-727195 A 0 DW1968-00 \*

DE1668867 B 0 DW1972-30

**Priority Details :**

1968DE-1668867 19680124

**Abstract :**

BE-727195 A

A process for the separation of 1,3,5-trioxane from mixtures of water, formaldehyde and trioxane by continuous introduction of the mixture into an apparatus divided into two parts at the junction of the parts and in the direction of a trioxane solvent supplied at the extremity of one part and directed after dissolving trioxane from the mixture towards the outer part encountering a water current which dissolves the impurities.

The process is continuous and gives maximum yields of trioxane together with economic recovery of formaldehyde.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑤1

Int. Cl.: C 07 d, 19/00

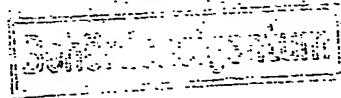
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 12 q, 25



⑩

# Offenlegungsschrift 1 668 867

⑪

Aktenzeichen: P 16 68 867.8 (B 96341)

⑫

Anmeldetag: 24. Januar 1968

⑬

Offenlegungstag: 23. Dezember 1971

Ausstellungsriorität: —

⑯

Unionspriorität

⑰

Datum: —

⑯

Land: —

⑯

Aktenzeichen: —

⑯

Bezeichnung:

Verfahren zur Reinigung von 1,3,5-Trioxan

⑯

Zusatz zu: —

⑯

Ausscheidung aus: —

⑯

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

⑯

Als Erfinder benannt:

Sperber, Heinrich, Dr.; Fuchs, Hugo, Dr.;  
Libowitzky, Herbert, Dr.; 6700 Ludwigshafen

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 2. 10. 1969  
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 1 668 867

④ 12.71 109.852/1894

6/100

BEST AVAILABLE COPY

Unser Zeichen: O.Z. 25 375. Mu/Hu/N1

Ludwigshafen am Rhein, den 23.1.1968

Verfahren zur Reinigung von 1,3,5-Trioxan

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von 1,3,5-Trioxan aus Wasser, Formaldehyd und Trioxan enthaltenden Gemischen durch kontinuierliche Extraktion des Gemisches mittels organischer Lösungsmittel.

1,3,5-Trioxan, im folgenden Trioxan genannt, wird in der Regel durch Destillation wäßriger Formaldehydlösungen in Gegenwart von sauren Katalysatoren hergestellt (vgl. J.F. Walker, Formaldehyde, Seiten 198 bis 199, New York 1964). Dem formaldehyd- und wasserhaltigen Destillat wird das Trioxan meistens durch Extraktion mit halogenierten Kohlenwasserstoffen, wie Methylenchlorid, Äthylenchlorid, aromatischen Lösungsmitteln, wie Benzol, oder ähnlichen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln entzogen. Die erhaltene Lösung, die außer Trioxan immer noch Wasser, Formaldehyd und Nebenprodukte der Reaktion, wie Methanol und Ameisensäure, enthält, wird anschließend, z.B. nach dem Verfahren der deutschen Auslegeschrift 1 178 082, durch eine Alkalibehandlung von einem Teil der Verunreinigungen

1668867

befreit. Dieses Verfahren hat unter anderem den Nachteil, daß die beträchtlichen Formaldehydmengen im trioxanhaltigen Extrakt die normalerweise an die Extraktion anschließende Alkaliwäsche stark belasten und deren Flüssigkeitssystem frühzeitig unbrauchbar machen. Eine Destillation vor der Alkaliwäsche läßt sich wegen der unübersichtlichen Zusammensetzung des Extrakts nur schwer befriedigend ausführen. Auch eine Wasserwäsche des Extrakts zur Entfernung des Formaldehyds ist nicht zweckmäßig, weil der Verteilungskoeffizient des Trioxans zwischen organischen Lösungsmitteln vom Typ des Methylenechlorids und Wasser nicht hoch genug ist, so daß man beträchtliche Verluste an Trioxan in Kauf nehmen muß.

Es wurde nun gefunden, daß die Abtrennung von 1,3,5-Trioxan aus Wasser, Formaldehyd und Trioxan enthaltenden Gemischen durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln sich einfach, mit ausgezeichneten Ausbeuten und vorteilhaft dadurch ausführen läßt, daß man das Gemisch kontinuierlich zwischen den Teilstrecken einer zweigeteilten Extraktionsstrecke einer der Teilstrecken zu- und einem von deren Ende her einströmenden üblichen organischen Extraktionsmittel für Trioxan entgegenführt und das nunmehr Trioxan enthaltende Lösungsmittel der anderen Teilstrecke zu- und einem von deren Ende her eingeführten Wasserstrom entgegenführt, der sich im Bereich der Eintrittsstelle des zu trennenden Gemisches mit diesem vereinigt.

Eine aus zwei - im folgenden als Hälften bezeichneten - Teilstrecken bestehende Extraktionsstrecke wird demnach am einen Ende mit der Lösungsmittelphase, zweckmäßig einem üblichen organischen, mit Wasser praktisch nicht mischbaren Extraktionsmittel für Trioxan, also z.B. einem Halogenkohlenwasserstoff, wie Methylenchlorid, Athylenchlorid, oder einer aromatischen Verbindung, wie Benzol, beschickt, am anderen Ende mit Wasser. Zwischen den beiden Hälften wird das zu trennende Destillat der Trioxansynthese zugeführt. Auf der Seite der Lösungsmittelzuführung wird dann eine wäßrige Formaldehydlösung und auf der Seite der Wasserzuführung eine praktisch formaldehydfreie Lösung von Trioxan in Lösungsmittel erhalten, die gleichzeitig wesentlich weniger (wasserlösliche) Nebenprodukte der Synthese, wie Methanol oder Ameisensäure, enthält, als aufgrund des Syntheseverlaufs zu erwarten war. Diese Tatsache stellt einen weiteren wesentlichen Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens dar.

Als hälftige Extraktionsstrecken können jeweils Extraktionsapparate der üblichen Bauarten benutzt werden, wie schnelllaufende Mischzentrifugen, die allgemein als Extraktionsmaschinen bezeichnet werden, Apparate vom Mixer-Settler-Typ, die wegen des einfachen Aufbaus den Vorteil großer Betriebssicherheit haben, insbesondere bei großen Mengen gut absitzender, d.h. nicht emulgierender Stoffmischungen, und besonders Extraktionskolonnen. Beschreibungen gut geeigneter Apparate der genannten Typen finden sich z.B. in dem Buch von R.E. Treybal, "Liquid Extraction", II. Auflage, New York 1963.

Den - im allgemeinen senkrecht stehenden - Kolonnen ist gemeinsam, daß der Transport von Lösungsmittel und Wasser durch die natürliche Schwerkraft bewirkt wird. Sie unterscheiden sich durch die Art der Flüssigkeitsverteilung und -mischung, die durch Einbauten, bewegliche Einsätze oder z.B. durch periodische Schwingungen des Inhalts der Kolonne bewirkt wird. Nur beispielhaft seien Füllkörper-, Siebböden-, Drehteller-, Schwingböden- oder Pulsationskolonnen genannt.

Kolonnen haben für das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil, daß im allgemeinen nur insgesamt eine Einheit für die beiden Hälften der Extraktionsstrecke zusammen benötigt wird, weil das zu trennende Gemisch irgendwo in den Mittelteil einer Kolonne eingegeben werden kann. Die spezifisch schwere Phase fließt dann von oben nach unten, die leichte - im Falle der Verwendung von Halogenkohlenwasserstoffen als organisches Lösungsmittel in der Regel das Wasser - von unten nach oben.

Das Extraktionsstufenverhältnis der beiden Streckenhälften kann im vorliegenden Fall weitgehend variiert werden. Wenn die lösungsmittelseitige Hälfte mit A und die wasserseitige Hälfte mit B bezeichnet wird, so ist ein Verhältnis von A zu B wie 1 : 2 bis 10 : 1, insbesondere 2 : 1 bis 5 : 1, in der Regel vorteilhaft. Bei Kolonnen der genannten Art bedeutet dieses Verhältnis in der Regel das Längenverhältnis. Trotzdem sind wegen der Variationsmöglichkeiten für die Art des Lösungs-

mittels, die Zusammensetzung des zu trennenden Gemisches, die Temperatur und die Effektivität der Kolonneneinbauten oder der Extraktionsapparate auch andere extreme Verhältnisse durchaus im Bereich des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Das gleiche gilt sinngemäß für das Mengenverhältnis von organischem Extraktionsmittel und Wasser. Im allgemeinen wird man mit möglichst wenig Wasser auszukommen suchen, damit (gegebenenfalls nach Aufkonzentrierung des Formaldehyd-Wasser-Gemisches) eine Rückführung des Formaldehyds in die Synthese wirtschaftlich möglich ist. Ein Mengenverhältnis von 3 : 1 bis 50 : 1, insbesondere 5 : 1 bis 20 : 1, hat bereits überraschend gute Wirkung und erlaubt weiterhin, relativ konzentrierte Lösungen von Trioxan in Lösungsmittel herzustellen, d.h. insgesamt auch wesentliche Mengen an Extraktionsmittel einzusparen.

Die Arbeitstemperatur des genannten Verfahrens ist zweckmäßig Raumtemperatur oder mäßig erhöhte Temperatur, bis etwa 60°C.

Eine bewährte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die in der Figur dargestellte:

In eine Kolonne, hier eine mit Füllkörpern, Siebböden etc. bestückte Pulsationskolonne, wird kontinuierlich bei 1 das zu extrahierende Destillat des Synthesegemisches eindosiert, bei 2 wird das Extraktionsmittel (hier ein Extraktionsmittel,

dessen spezifisches Gewicht über 1 liegt, z.B. Methylen- oder Äthylchlorid) zugegeben, während bei 3 das zur Entfernung des Formaldehyds aus dem Extrakt benötigte Wasser zugeführt wird. Bei 4 wird die vom Formaldehyd bis auf Spuren befreite trioxanhaltige Lösung abgenommen, während bei 5 ein wässriger Extrakt von Formaldehyd und gewissen Verunreinigungen abläuft, welcherin den Produktionskreislauf zurückgeführt wird; bei 6 wird die Pulsation aufrechterhalten.

Die trioxanhaltige Lösung wird zweckmäßig in technisch üblicher Weise, z.B. durch Destillation, insbesondere auch kontinuierliche Destillation, aufgetrennt und das dabei anfallende Lösungsmittel von neuem verwendet.

Die in den Beispielen genannten Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

#### Beispiel 1

In eine mit Pallringen gefüllte Pulsationskolonne werden bei Raumtemperatur stündlich 1100 Teile eines bei der Trioxan-Synthese entstandenen Destillats, bestehend aus 40 % Wasser, 35 % Trioxan und 25 % Formaldehyd, in deren Mittelteil eindosiert. Am oberen Kolonnenende werden im gleichen Zeitraum 1085 Teile Methylenchlorid und am unteren Ende 109 Teile Wasser zugeführt. Das Längenverhältnis A : B der Kolonne,

das durch die Wahl der Zuführungsstelle für das Destillat in die Kolonne gegeben ist, beträgt 1,5 : 1. Man erhält am unteren Kolonnenende stündlich 1420 Teile einer etwa 25 %igen Lösung von Trioxan in Methylenchlorid, am oberen Kolonnenende einen etwa 30 %igen wäßrigen Formaldehyd. Die Trioxanlösung enthält noch 0,2 % Formaldehyd.

Beispiele 2 und 3

Es wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, verfahren, jedoch werden die aus der folgenden Tabelle ersichtlichen Änderungen der Versuchsbedingungen vorgenommen.

1668867

8

T a b e l l e

Beispiel Nr.	Destillat des Synthesegegemisches (Teile/Stunde)	Extraktions- mittel (Teile/Stunde)	Wasser- (Teile/ Stunde)	Längen- verhältnis A : B	Rest Form- aldehyd (%)	Trioxan in der wäßrigen Phase
1	1100	1085 (Methylen- chlorid)	109	1,5 : 1	0,2	-
2	660	635 (Methylen- chlorid)	95	3 : 1	0,15	-
3	865	850 (Kthylen- chlorid)	205	5 : 1	0,08	-

109852 / 1894

BEST AVAILABLE COPY

Patentanspruch

Verfahren zur Abtrennung von 1,3,5-Trioxan aus Wasser, Formaldehyd und Trioxan enthaltenden Gemischen durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gemisch kontinuierlich zwischen den Teilstrecken einer zweigeteilten Extraktionsstrecke einer der Teilstrecken zu- und einem von deren Ende her einströmenden üblichen organischen Extraktionsmittel für Trioxan entgegenführt und das nunmehr Trioxan enthaltende Lösungsmittel der anderen Teilstrecke zu- und einem von deren Ende her eingeführten Wasserstrom entgegenführt, der sich im Bereich der Eintrittsstelle des zu trennenden Gemisches mit diesem vereinigt.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG



Zeichn.

109852/1894

BEST AVAILABLE COPY

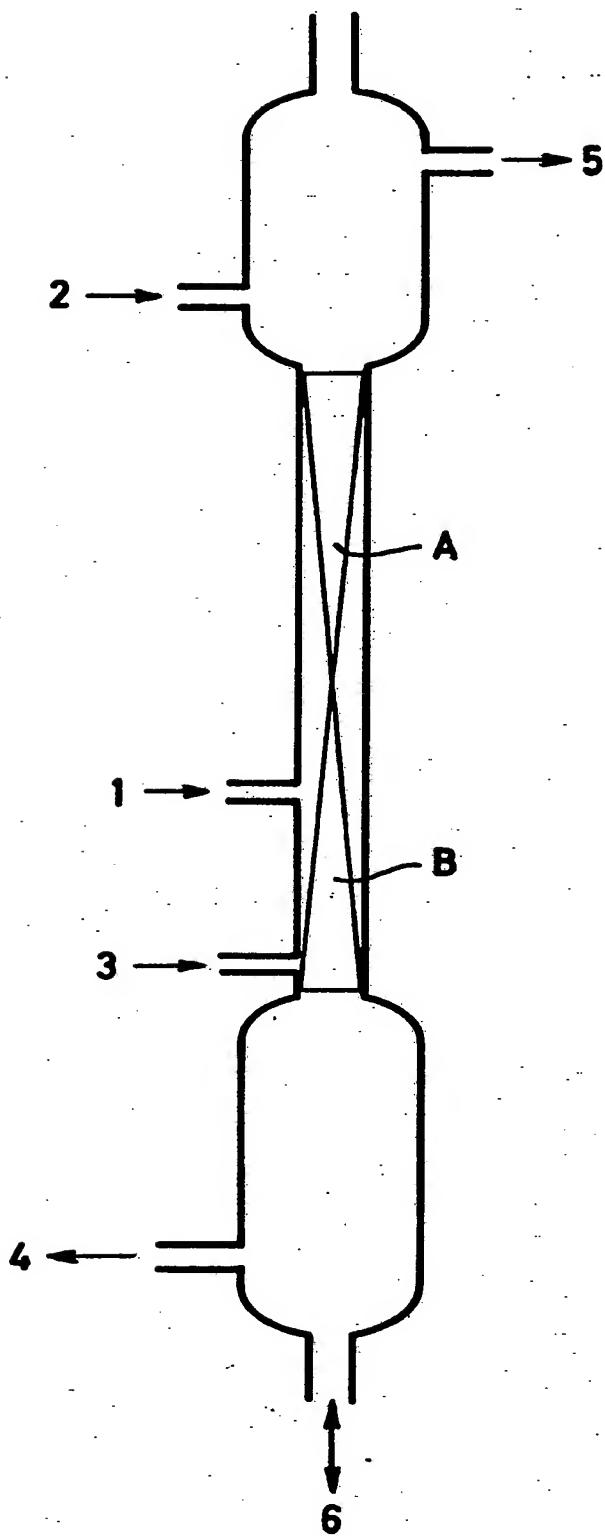
10  
Leerseite

BEST AVAILABLE COPY

12 q - 25 - AT: 24.01.1968  
OT: 23.12.1971



- 11 -



109852/1894

BEST AVAILABLE COPY